

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 16 AUG 2000

WIPO PCT

10/031502 #2

EP00/06377

EJKU

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 33 128.6

Anmeldetag: 19. Juli 1999

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Polycarbonat und dessen Formkörper

IPC: C 08 G, C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Juni 2000  
 Deutsches Patent- und Markenamt  
 Der Präsident  
 Im Auftrag

Holz

### Polycarbonat und dessen Formkörper

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Polycarbonat und seine Verwendung als Material zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen, besonders für transparente Anwendungen, wie Datenspeicher oder Audio-Compact-Discs, Platten, Stegplatten, Folien, Lampengehäuse, Verscheibungen, insbesondere Automobilverscheibungen, Streuscheiben, aber auch für elektrische Anwendungen oder den Hausbau.

10 Die Herstellung von aromatischen Polycarbonaten nach dem Schmelzeumestierungsverfahren ist literaturbekannt und beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) sowie ausgehend von der DE 1 031 512 in einigen Patenten beschrieben.

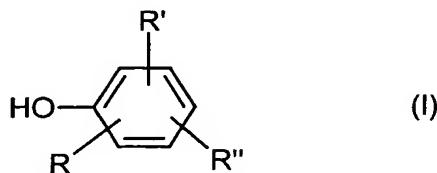
15 In der EP-B-360 578 sind Polycarbonate mit von Phenol verschiedenen Endgruppen beschrieben. Die gemäß der EP 360 578 erhaltenen Polycarbonate haben einen gegenüber den in Lösung synthetisierten Polycarbonaten einen deutlich erhöhten Gehalt an Fehlstrukturen. Als Folge dessen besitzen derartige Materialien Nachteile in der Schmelzestabilität, der Thermostabilität und der Farbkonstanz.

20 Die Aufgabe bestand also darin, Polycarbonate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zu entwickeln, die über größere Stabilität verfügen.

25 Die Aufgabe wurde gelöst durch die Synthese von Polycarbonaten mit einer deutlich verringerten Konzentration an Fehlstrukturen.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lösungsmittelfreie, nach dem Umestierungsverfahren hergestellte, verzweigungsarme, thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit Gewichtsmittelmolekulargewichten  $M_w$  zwischen 2 000 und

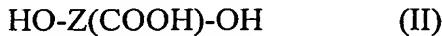
150 000, vorzugsweise zwischen 4 500 und 55 000, auf Basis von Diphenolen, Kettenabbrechern der Formel (I)



5

worin R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-Alkyl/Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>-Alkaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>-Aryl darstellen können und gegebenenfalls Verzweigern, dadurch gekennzeichnet, daß Strukturelemente der Formel (II)

10



15

einen Wert nach Totalverseifung und HPLC-Bestimmung von kleiner 300 ppm, bevorzugt zwischen 0,03 ppm und 250 ppm aufweist, wobei Z die für Formel (VI) genannte Bedeutung hat und die Säuregruppe in ortho-Stellung zu einer Hydroxygruppe steht.

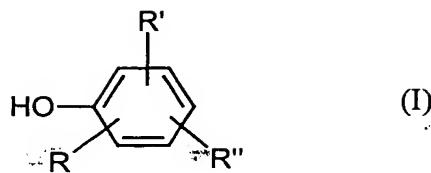
20

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate zeigen im Vergleich zu üblicherweise fehlstrukturierten Polycarbonaten eine wesentlich erhöhte Hydrolysefestigkeit und eine verbesserte kritische Dicke bei sonst vergleichbaren mechanischen und thermischen Eigenschaften.

25

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate werden aus Dihydroxyverbindungen, Dicarbonaten, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigern in der Schmelze hergestellt.

Kettenabbrecher im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (I)



wobei R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-Alkyl/Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>-Alkaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>-Aryl darstellen können, beispielsweise

5

o-n-Butylphenol, m-n-Butylphenol, p-n-Butylphenol,

o-Isobutylphenol, m-Isobutylphenol, p-Isobutylphenol,

o-tert-Butylphenol, m-tert-Butylphenol, p-tert-Butylphenol,

o-n-Pentylphenol, m-n-Pentylphenol, p-n-Pentylphenol,

10

o-n-Hexylphenol, m-n-Hexylphenol, p-n-Hexylphenol,

o-Cyclohexylphenol, m-Cyclohexylphenol, p-Cyclohexylphenol,

o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol,

o-Isooctylphenol, m-Isooctylphenol, p-Isooctylphenol,

o-n-Nonylphenol, m-n-Nonylphenol, p-n-Nonylphenol,

15

o-Cumylphenol, m-Cumylphenol, p-Cumylphenol,

o-Naphthylphenol, m-Naphthylphenol, p-Naphthylphenol,

2,5-Di-tert-Butylphenol, 2,4-Di-tert-Butylphenol, 3,5-Di-tert-Butylphenol,

2,5-Dicumylphenol, 3,5-Dicumylphenol,

4-Phenoxyphenol,

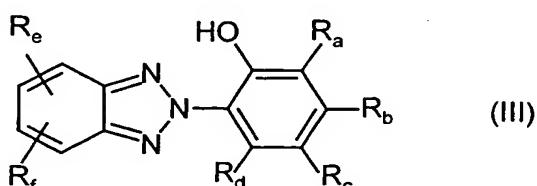
20

3-Pentadecylphenol,

2-Phenylphenol,

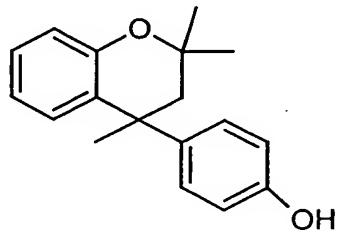
Tritylphenol,

weiterhin Benzotriazolderivate der allgemeinen Formel (III)

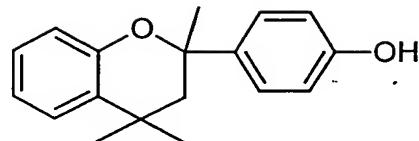


25

mit der obigen Bedeutung von R, R' und R" für R<sub>a</sub>- R<sub>f</sub>  
und Chromanverbindungen wie



und

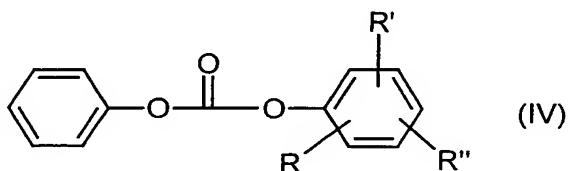


5

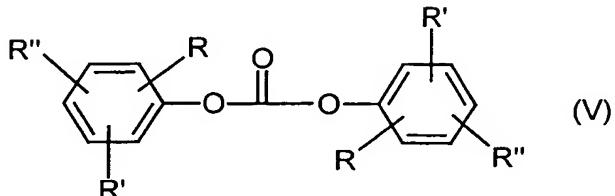
bevorzugt schwersiedende Phenole wie Tritylphenol, Cumylphenol, Pentadecylphenol oder Chromane,

10

oder auch als unter den Synthesebedingungen umesterungsfähige Verbindungen wie z. B. Carbonate, Oxalate, o-Carbonsäureester o. ä., bevorzugt sind die freien Phenole oder die Kohlensäurediester der Formel (IV)



und Formel (V),



15

wobei R, R' und R" denen der Formel (I) entsprechen. Phenole oder umesterungsaktive Substanzen können einzeln oder im Gemisch der Synthese zugesetzt werden. Bevorzugte Mischungen sind solche mit Diphenylcarbonat. Es besteht die Möglichkeit, das Phenol oder die phenoltragende Verbindung zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zuzugeben, bevorzugt zu Beginn der Reaktion, und die Zugabe kann in

mehrere Portionen aufgeteilt werden. Der gesamte Anteil an Kohlensäureester beträgt 100 – 130 mol%, bevorzugt 103 – 120 mol%, bezogen auf die Dihydroxyverbindung.

Für die Herstellung von Polycarbonaten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Kettenabbrecher oder aber auch ein Gemisch aus mehreren Kettenabbrechern verwendet werden, so daß im erfindungsgemäßen Polycarbonat Phenol, aber auch Phenol neben anderen Kettenabbrechern als Endgruppe vorliegen kann. Bevorzugt werden 0,4 – 17 mol%, besonders bevorzugt 1,3 – 8,6 mol% (bezogen auf die Dihydroxyverbindung) an Kettenabbrecher zugegeben. Dabei kann die Zugabe sowohl vor der Reaktion als auch ganz oder teilweise während der Reaktion erfolgen.

Dihydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (VI)



15

in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

20

Beispiele für Dihydroxyverbindungen der Formel (VI) sind

Hydrochinon,

Resorcin,

Dihydroxydiphenyle,

25 Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

30 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

$\alpha,\alpha'$ - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole  
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete andere Diphenole sind z. B. in den US-PS 3 028 365, 3  
5 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in  
den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 0956,  
der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell,  
Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964"  
beschrieben.

10

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise:

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

15

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan,

$\alpha,\alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

$\alpha,\alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol,

Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon,

20

Bis-(4-hydroxyphenyl)methan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,

2,2-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan,

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)hexafluorpropan,

1,1-(4-Hydroxyphenyl)-1-phenylethan,

25

Bis-(4-Hydroxyphenyl)diphenylmethan,

Dihydroxydiphenylether,

4,4'-Thiobisphenol,

1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)ethan,

1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)ethan,

30

2,3-Dihydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethyl-1H-inden-5-ol,

2,3-Dihydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)-1,3,3-trimethyl-1H-inden-5-ol,

2,2',3,3'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-Spirobi[1H-inden]-5,5'-diol.

Besonders bevorzugt sind

Resorcin,

5 1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)ethan,

1,1'-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)ethan,

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan,

$\alpha, \alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

$\alpha, \alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol,

10 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,

Bis-(4-Hydroxyphenyl)diphenylmethan.

10

15

Es können sowohl ein Diphenol der Formel (VI) unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch mehrere Diphenole der Formel (VI) unter Bildung von Copoly-carbonaten verwendet werden.

20

Verzweigungsarm im Sinne der Erfindung heißt, daß der Gehalt an Formel (II) im Polycarbonat einen Wert nach Totalverseifung und HPLC-Bestimmung von weniger als 300 ppm, bevorzugt zwischen 0,03 ppm und 250 ppm, aufweist.

25

Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen von 0,02 bis 3,6 mol% (bezogen auf die Dihydroxyverbindung) Verzweiger bewußt und kontrolliert verzweigt werden. Geeignete Verzweiger sind die für die Polycarbonat-herstellung geeigneten Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vor-zugsweise solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Beispiele für geeignete Verzweiger sind

Phloroglucin,

30 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptan,

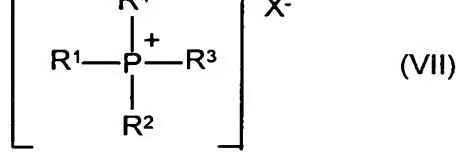
1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)ethan,  
 Tri-(4-hydroxyphenyl)phenylmethan,  
 2,2-Bis-[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propan,  
 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenol,  
 5 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol,  
 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propan,  
 Hexa-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenyl]orthoterephthalsäureester,  
 Tetra-(4-hydroxyphenyl)methan,  
 Tetra-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenoxy]methan,  
 10 1,4-Bis-[4',4"-dihydroxytriphenyl)methyl]benzol,  
 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-triisopropenylbenzol,  
 Isatinbiskresol,  
 Pentaerythrit,  
 2,4-Dihydroxybenzoësäure,  
 15 Trimesinsäure,  
 Cyanursäure.

Besonders bevorzugt sind 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)ethan und Isatinbiskresol.

20 Als Katalysator für die Herstellung der erfundungsgemäßen Polycarbonate können Phosphoniumsalze verwendet werden, gegebenenfalls in Kombination mit anderen geeigneten Katalysatoren, die nicht zu Fehlstrukturen wie Formel (II) führen, wie z.B. andere Oniumverbindungen.

25 Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (VII),



wobei R<sup>14</sup> dieselben oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyle, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryle, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyle oder C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und X<sup>-</sup> ein Anion wie Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Acetat, Boranat, Hydrogenphosphate, ein Halogenid, bevorzugt Fluorid, Chlorid oder Bromid, ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl sein kann.

Bevorzugte Katalysatoren sind

10 Tetraphenylphosphoniumfluorid,

Tetraphenylphosphoniumtetraphenylboranat,

besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erfolgt beispielsweise derart, daß in der ersten Stufe das Aufschmelzen der Diphenole, der Kohlensäurediester, des Katalysators und gegebenenfalls der Alkylphenole und Verzweiger bei Temperaturen von 75°C bis 225°C, vorzugsweise von 105°C bis 235°C, besonders bevorzugt von 120°C bis 190°C, unter normalem Druck in 0,1 bis 5 Stunden, bevorzugt in 0,25 bis 3 Stunden erfolgt. Dann wird durch Anlegen von Vakuum und Erhöhung der Temperatur durch Abdestillieren des Monophenols das Oligocarbonat hergestellt. Im letzten Schritt wird bei der Polykondensation durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 240°C bis 325°C und bei einem Druck von < 2 mbar das Polycarbonat hergestellt.

Bei der Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelzeumesterungsverfahren kann die Reaktion des Bisphenols und des Kohlensäurediesters kontinuierlich oder diskontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Rührkesselkaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren und Hochviskosscheibenreaktoren durchgeführt werden.

30 Die Isolierung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erfolgt ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise durch Austragen, Abspinnen und Granulierung.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können Gewichtsmittelmolekulargewichte  $M_w$  zwischen etwa 2 000 und 150 000, vorzugsweise zwischen etwa 4 500 und 55 000 haben, wobei  $M_w$  über die relative Lösungsviskosität in Dichlormethan oder 5 in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol ermittelt wird, wobei die Eichung durch Lichtstreuung erfolgt.

10 Die erfindungsgemäßen Polycarbonate weisen die üblichen literaturbekannten OH-Endgruppengehalte auf, die photometrisch mit Titanetetrachlorid ermittelt werden können.

15 Die erfindungsgemäßen Polycarbonate sind bei Temperaturen von 260°C bis 320°C in üblicher Weise thermoplastisch verarbeitbar. Durch Spritzguß oder via Extrusion können beliebige Formkörper und Folien in bekannter Weise hergestellt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Polycarbonate sind in Lösungsmitteln wie chlorierten Kohlenwasserstoffen, z.B. Methylenchlorid, gut löslich und können somit beispielsweise in bekannter Weise zu Gießfolien verarbeitet werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der verzweigungsarmen erfindungsgemäßen Polycarbonate, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Phosphoniumsalze der Formel (VII) in Konzentrationen von  $10^{-2}$  mol bis  $10^{-6}$  mol, bezogen auf 1 mol Diphenol, verwendet werden, gegebenenfalls in Kombination mit anderen geeigneten Katalysatoren, die nicht zu Fehlstrukturen wie Formel (II) führen, wie z. B. andere Oniumverbindungen.

30 Zur Verbesserung der Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten Hilfs- und Verstärkungsstoffe zugemischt werden. Als solche sind u. a. in Betracht zu ziehen: Stabilisatoren, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzmittel, Pigmente, fein zerteilte Mineralien, Faserstoffe, z. B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen,

Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente und deren Kombination.

Weiterhin können den erfindungsmäßen Polycarbonaten auch andere Polymere zugemischt werden, z. B. Polyolefine, Polyurethane, Polyester und Polystyrol.

Hervorragende Eigenschaften werden mit diesem Material auch in Formkörpern erzielt.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen verzweigungsarmen, lösungsmittelfreien, aromatischen, Polycarbonate zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen, besonders für transparente Anwendungen, wie Datenspeicher oder Audio-Compact-Discs, Platten, Stegplatten, Folien, Lampengehäuse, Verscheibungen, insbesondere Automobilverscheibungen, Streuscheiben, aber auch für elektrische Anwendungen oder den Hausbau.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

5 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke werden 45,60 g (0,2 mol) Bisphenol A, 47,08 g (110 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat, 3,7 mg (0,03 mol% bezogen auf Bisphenol A) Borsäure und 2,12 g (5 mol% bezogen auf Bisphenol A) 4-Cumylphenol eingewogen. Die Apparatur wird durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 180°C aufgeschmolzen und 30 Minuten gerührt. Anschließend werden 36,5 mg (0,03 mol% bezogen auf Bisphenol A) einer 15%igen Ammoniumhydroxid-Lösung und 0,5 mg (0,003 mol% bezogen auf Bisphenol A) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Die Temperatur wird auf 210°C und das Vakuum auf 200 mbar erhöht und das entstehende Phenol abdestilliert. Nach 1 Stunde wird die Temperatur auf 240°C erhöht und nach 20 Minuten das Vakuum auf 150 mbar verbessert. Nach weiteren 20 Minuten wird der Druck auf 100 mbar erniedrigt und 20 Minuten gehalten. Anschließend wird für 30 Minuten der Druck auf 15 mbar reduziert. Nun wird die Temperatur auf 270°C erhöht, das Vakuum auf 0,5 mbar verbessert und nochmals 2 Stunden gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1

25

Wie Vergleichsbeispiel 1, nur werden statt Tetramethylammoniumhydroxid 4,9 mg (0,004 mol% bezogen auf Bisphenol A) Tetraphenylphosphoniumphenolat (wird als Mischkristall mit 30 Gew.% Phenol bezogen auf den Mischkristall zudosiert) zugegeben. Auf die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat und Borsäure wird verzichtet.

30

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Beispiel 2**

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke werden 45,66 g (0,2 mol) Bisphenol A, 47,13 g (110 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat, 4,9 mg (0,004 mol% bezogen auf Bisphenol A) Tetraphenylphosphoniumphenolat (wird als Mischkristall mit 30 Gew.% Phenol bezogen auf den Mischkristall zudosiert) und 2,12 g (5 mol% bezogen auf Bisphenol A) 4-Cumylphenol eingewogen. Die Apparatur wird durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 150°C aufgeschmolzen. Die Temperatur wird auf 190°C und das Vakuum auf 100 mbar erhöht und das entstehende Phenol abdestilliert. Nach 20 Minuten wird die Temperatur auf 235°C erhöht und das Vakuum auf 60 mbar verbessert. Nach 15 Minuten wird die Temperatur auf 250°C und nach weiteren 15 Minuten das Vakuum auf 5 mbar erhöht. Anschließend wird auf 280°C aufgeheizt und der Druck nach 15 Minuten auf 0,5 mbar reduziert. Nach wiederum 15 Minuten wird bei 300°C nochmals 30 Minuten gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Beispiel 3**

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke werden 45,66 g (0,2 mol) Bisphenol A, 47,13 g (110 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat, 4,9 mg (0,004 mol% bezogen auf Bisphenol A) Tetraphenylphosphoniumphenolat (wird als Mischkristall mit 30 Gew.% Phenol bezogen auf den Mischkristall zudosiert) und 3,05 g (5 mol% bezogen auf Bisphenol A) 3-Pentadecylphenol eingewogen. Die Apparatur wird durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 150°C aufgeschmolzen. Die Temperatur wird auf 190°C und das Vakuum auf 100 mbar erhöht und das entstehende Phenol abdestilliert. Nach 30 Minuten wird die Temperatur auf 235°C erhöht, nach weiteren 30 Minuten auf

300°C. Das Vakuum wird langsam auf 0,5 mbar reduziert und weitere 30 Minuten gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 4

5

1141,47 g (5 mol) Bisphenol A, 1113,94 g (104 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat und 122,5 mg (0,004 mol% bezogen auf Bisphenol A) Tetraphenylphosphoniumphenolat (wird als Mischkristall mit 30 Gew.% Phenol bezogen auf den Mischkristall zudosiert) werden in einen Rührbehälter eingewogen. Der Behälter wird durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 150°C aufgeschmolzen. Die Temperatur wird auf 190°C und das Vakuum auf 100 mbar erhöht und das entstehende Phenol abdestilliert. Nach 60 Minuten wird die Temperatur auf 235°C erhöht, nach weiteren 30 Minuten wird das Vakuum langsam auf 60 mbar reduziert und weitere 15 Minuten gerührt. Anschließend wird auf 250°C erhitzt und nach 15 Minuten der Druck noch kurzzeitig auf 5 mbar erniedrigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

10

Tabelle 1

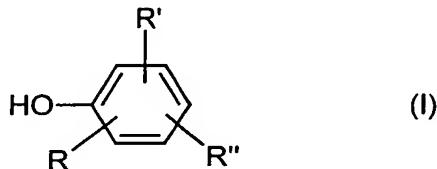
15

	Kettenabbrecher	Formel (II) [ppm]	Lösungviskosität
Vergleichsbeispiel 1	Cumylphenol/Phenol	303	1,142
Beispiel 1	Cumylphenol/Phenol	70	1,160
Beispiel 2	Cumylphenol/Phenol	25	1,122
Beispiel 3	Pentadecylphenol/Phenol	86	1,161
Beispiel 4	Phenol	12	1,124

20

Patentansprüche

1. Lösungsmittelfreie, nach dem Umesterungsverfahren hergestellte, verzweigungsarme, thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit Gewichtsmittelmolekulargewichten  $M_w$  zwischen 2 000 und 150 000, vorzugsweise zwischen 4 500 und 55 000, auf Basis von Diphenolen, Kettenabbrechern der Formel (I)



10

worin R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte  $C_1-C_{34}$ -Alkyl/Cycloalkyl,  $C_7-C_{34}$ -Alkaryl oder  $C_6-C_{34}$ -Aryl darstellen können und gegebenenfalls Verzweigern, dadurch gekennzeichnet, daß Strukturelemente der Formel (II)

15



20

einen Wert nach Totalverseifung und HPLC-Bestimmung von kleiner 300 ppm, aufweisen, wobei Z die für Formel (VI) genannte Bedeutung hat und die Säuregruppe in ortho-Stellung zu einer Hydroxygruppe steht.

25

2. Polycarbonate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgruppen zu mehr als 30% der umgesetzten Endgruppen aus Alkylphenolendgruppen bestehen.

3. Polycarbonate nach einem der oben genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Strukturelemente der Formel (II) einen Wert nach Totalver-

seifung und HPLC-Bestimmung von zwischen 0,03 ppm und 250 ppm aufweisen.

4. Verfahren zur Herstellung der verzweigungsarmen erfindungsgemäßen Polycarbonate, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Phosphoniumsalze verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, in dem der Katalysator in Konzentrationen von  $10^{-2}$  mol bis  $10^{-6}$  mol, bezogen auf 1 mol Diphenol, verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Tetraphenylphosphoniumphenolat ist.

7. Verwendung der erfindungsgemäßen verzweigungsarmen, lösungsmittelfreien, aromatischen, Polycarbonate zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen, besonders für transparente Anwendungen, wie Datenspeicher oder Audio-Compact-Discs, Platten, Stegplatten, Folien, Lampengehäuse, Verscheibungen, insbesondere Automobilverscheibungen, Streuscheiben, aber auch für elektrische Anwendungen oder den Hausbau.

LeA 33899

- 17 -

### Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Polycarbonat und seine Verwendung als Material zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen, besonders für transparente Anwendungen, wie Datenspeicher oder Audio-Compact-Discs, Platten, Stegplatten, Folien, Lampengehäuse, Verscheibungen, insbesondere Automobilverscheibungen, Streuscheiben, aber auch für elektrische Anwendungen oder den Hausbau.